

PCT/JP03/03793  
10/508775

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

27.03.03

23 SEP 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-097705

[ST.10/C]:

[JP2002-097705]

REC'D 23 MAY 2003

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

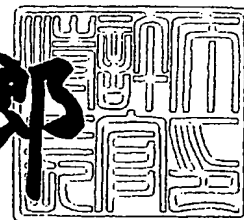
鐘淵化学工業株式会社

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033462

【書類名】 特許願

【整理番号】 TKS-4738

【提出日】 平成14年 3月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 25/04  
C08L 25/10

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県神戸市垂水区霞ヶ丘4-5-40

    【氏名】 山口 克己

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区浜田1004-33

    【氏名】 角倉 護

【特許出願人】

    【識別番号】 000000941

    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

    【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005027

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 平均粒子径3000Å以下のラテックス状ゴム粒子100重量部(固形分)に対して、不飽和カルボン酸5～25重量%、及び、該不飽和酸と共重合可能な単量体95～75重量%からなる単量体混合物(合わせて100重量%)を重合させてなる酸基含有共重合体ラテックス0.1～15重量部(固形分)を加えて凝集肥大させて得られる平均粒径3000～20000Åのラテックス状ゴム粒子40～85重量部の存在下に(B)(b1)芳香族ビニル単量体20～100重量%及び(b2)その他のビニル性単量体80～0重量%からなる単量体60～15重量部(凝集肥大ゴム粒子とビニル系単量体の合計が100重量部)を重合させて得られるグラフト共重合体(C)5～50重量%と、シンジオタクチック構造を有する芳香族ビニル系重合体を主成分とする熱可塑性樹脂(D)95～50重量%からなる耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 平均粒子径3000Å以下のラテックス状ゴム粒子が(a1)共役ジエン或いは炭素数が1～12の有機基を有するアクリル酸エステルから選ばれる1種以上の単量体50～100重量%、(a2)これらと共重合可能なビニル系単量体50～0重量%、(a3)架橋性単量体0～3重量%および(a4)連鎖移動剤0～3重量%を重合して得られる平均粒子径500～3000Åのラテックス状ゴム粒子である請求項1記載の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 酸基含有共重合体ラテックスが、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸から選ばれる少なくとも1種の不飽和カルボン酸5～25重量%及び該不飽和酸と共重合可能な単量体95～75重量%(合わせて100重量%)を共重合させてなる酸基含有共重合体のラテックスである請求項1記載の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項4】 酸基含有共重合体で用いる共重合可能な単量体がアルキル基の炭素数1～12のアクリル酸アルキル5～30重量%、アルキル基の炭素数1～12のアルキルメタクリレート20～80重量%及びその他ビニル系単量体0～40重量%からなる単量体である請求項1、2又は3記載の耐衝撃性ポリスチ

レン系樹脂組成物。

【請求項 5】 酸基含有共重合体がその重合の際、使用する単量体全量の重合転化率 5 ～ 9 0 重量%においてより不飽和酸低含量になる組成比率で重合させ、その後、重合転化率 9 5 重量%以上においてより不飽和酸高含量になる組成比率で重合させたものである請求項 1、2、3 又は 4 記載の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項 6】 ジエン系ゴム粒子の存在下に重合させるビニル系単量体が芳香族ビニル単量体 4 0 ～ 1 0 0 重量%、(メタ)アルキル酸エステル或いはシアニ化ビニルより選ばれる 1 種以上の単量体 1 ～ 6 0 重量%及びその他のビニル性単量体 5 9 ～ 0 重量%からなる単量体である請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項 7】 熱可塑性樹脂 (D) が、シンジオタクチック構造を有するポリスチレンを主成分とする熱可塑性樹脂である請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、無機充填剤、結晶核剤、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、滑剤、顔料から選ばれる 1 種以上の添加物 0. 0 1 ～ 1 0 0 重量部を添加してなる耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は透明、耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物に関するものであり、さらに詳しくは、シンジオタクチック芳香族ビニル系樹脂の持つ、優れた耐熱性、力学特性を損なうことなく、耐衝撃強性を付与してなる、剛性、耐熱性、耐衝撃性、加工性バランスの優れた樹脂組成物に関するものであり、例えば自動車部品、各種電子機器部品など、様々な用途に適する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

熱可塑性樹脂の中でも、芳香族ビニル系樹脂は用途の上で大きな比率を占めて

いる。その中でもシンジオタクチック芳香族ビニル系樹脂は、そのポリマー鎖の立体規則性に基づく結晶性を有し、芳香族ビニル系樹脂のもつ種々の優れた特性に加えて、結晶構造に基づく優れた耐熱性、剛性等を有するエンジニアリングプラスチックである。しかしながら、その耐衝撃性においては、市場要求に対して十分でないのが実状である。そのため、各種の方法で耐衝撃強度を向上させる手段が講じられる。例えば、特許第2092170号においては、シンジオタクチック芳香族ビニル系樹脂に対して、ゴム状弾性体をブレンドすることにより耐衝撃性を改良する技術が開示されている。また、例えば特許第3080752号、特開平7-48487等のように、シンジオタクチックポリスチレン樹脂に対して、反応性基を有する特定の重合体と、ゴム弾性体、さらに場合によっては相溶化剤等の成分を併用すると言う技術が開示される。しかしながらこれらの方法は、多数の成分の配合制御が必要であり、簡便であるとは言い難い。またゴム成分の使用量が多くなると弾性率、剛性等の低下を来たしやすく、結果としてゴム使用量が制限されるとともに、加工条件によりゴム成分の分散状態に変動を生じやすいと言う欠点がある。更に、特許第2683035号においては、アクリル酸ブチル、ブタジエン等をゴム成分とし、それらの存在下に共重合可能なビニル単量体などを乳化重合させて得られる、いわゆるメタクリル酸メチルーアクリルースチレン(MAS)樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン(ABS)樹脂等のコア-シェル型グラフト共重合体の添加が可能であることが記載されている。しかしながら、これらのグラフト共重合体を添加するにあたり、粒子径範囲が示されているものの、好適な粒子径調整方法、組成等については何ら具体的な開示はなされておらず、実用上満足できるレベルまで衝撃強度を改良するには不十分であった。

### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は以上のような状況から、対象とするシンジオタクチック構造を有する芳香族ビニル系樹脂の持つ耐熱性を損なうことなく耐衝撃強度を付与してなる耐衝撃性シンジオタクチック芳香族ビニル系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本特許はシンジオタクチックポリ芳香族ビニル系樹脂に対して、特定のゴム粒子肥大法を用いて製造され、所定の粒子径を有するグラフト共重合体を添加することにより、耐熱性を著しく低下させることなく効果的に耐衝撃強度を改良させるものである。

【0005】

即ち、本発明は、

(A) 平均粒子径 3 0 0 0 Å 以下のラテックス状ゴム粒子 1 0 0 重量部（固形分）に対して、不飽和カルボン酸 5 ～ 2 5 重量%、及び、該不飽和酸と共重合可能な単量体 9 5 ～ 7 5 重量%からなる単量体混合物（合わせて 1 0 0 重量%）を重合させてなる酸基含有共重合体ラテックス 0.1 ～ 1 5 重量部（固形分）を加えて凝集肥大させて得られる平均粒径 3 0 0 0 ～ 2 0 0 0 0 Å のラテックス状ゴム粒子 4 0 ～ 8 5 重量部の存在下に (B) (b1) 芳香族ビニル単量体 2 0 ～ 1 0 0 重量% 及び (b2) その他のビニル性単量体 8 0 ～ 0 重量% からなる単量体 6 0 ～ 1 5 重量部（凝集肥大ゴム粒子とビニル系単量体の合計が 1 0 0 重量部）を重合させて得られるグラフト共重合体 (C) 5 ～ 5 0 重量% と、シンジオタクチック構造を有する芳香族ビニル系重合体を主成分とする熱可塑性樹脂 (D) 9 5 ～ 5 0 重量% からなる耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物（請求項 1）、

平均粒子径 3 0 0 0 Å 以下のラテックス状ゴム粒子が (a1) 共役ジエン或いは炭素数が 1 ～ 1 2 の有機基を有するアクリル酸エステルから選ばれる 1 種以上の単量体 5 0 ～ 1 0 0 重量%、(a2) これらと共重合可能なビニル系単量体 5 0 ～ 0 重量%、(a3) 架橋性単量体 0 ～ 3 重量% および (a4) 連鎖移動剤 0 ～ 3 重量% を重合して得られる平均粒子径 5 0 0 ～ 3 0 0 0 Å のラテックス状ゴム粒子である請求項 1 記載の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物（請求項 2）、

酸基含有共重合体ラテックスが、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸から選ばれる少なくとも 1 種の不飽和カルボン酸 5 ～ 2 5 重量% 及び該不飽和酸と共重合可能な単量体 9 5 ～ 7 5 重量%（合わせて 1 0 0 重量%）を共重合させてなる酸基含有共重合体のラテックスである請求項 1 記載の耐衝撃性ポリ

スチレン系樹脂組成物（請求項 3）、

酸基含有共重合体で用いる共重合可能な単量体がアルキル基の炭素数 1 ～ 1 2 のアクリル酸アルキル 5 ～ 3 0 重量%、アルキル基の炭素数 1 ～ 1 2 のアルキルメタクリレート 2 0 ～ 8 0 重量%及びその他ビニル系単量体 0 ～ 4 0 重量%からなる単量体である請求項 1、2 又は 3 記載の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物（請求項 4）、

酸基含有共重合体がその重合の際、使用する単量体全量の重合転化率 5 ～ 9 0 重量%においてより不飽和酸低含量になる組成比率で重合させ、その後、重合転化率 9 5 重量%以上においてより不飽和酸高含量になる組成比率で重合させたものである請求項 1、2、3 又は 4 記載の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物（請求項 5）、

ジエン系ゴム粒子の存在下に重合させるビニル系単量体が芳香族ビニル単量体 4 0 ～ 1 0 0 重量%、（メタ）アルキル酸エステル或いはシアン化ビニルより選ばれる 1 種以上の単量体 1 ～ 6 0 重量%及びその他のビニル性単量体 5 9 ～ 0 重量%からなる単量体である請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物（請求項 6）、

熱可塑性樹脂（D）が、シンジオタクチック構造を有するポリスチレンを主成分とする熱可塑性樹脂である請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物（請求項 7）及び

請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、無機充填剤、結晶核剤、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、滑剤、顔料から選ばれる 1 種以上の添加物 0. 0 1 ～ 1 0 0 重量部を添加してなる耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物（請求項 8）に関する。

【0 0 0 6】

【発明の実施の形態】

本発明で使用されるゴム成分は平均粒子径 3 0 0 0 Å 以下のラテックス状ゴム粒子であり、好ましくは 5 0 0 ～ 3 0 0 0 Å、より好ましくは 5 0 0 ～ 2 5 0 0 Å、更に好ましくは 5 0 0 ～ 2 0 0 0 Å である。これらの範囲内が強度改善効果が大きい傾向がある。ゴム成分の種類について特に制限はないが、共役ジエン或

いは炭素数が1～12の有機基を有するアクリル酸エステルから選ばれる1種以上の単量体50～100重量部、共重合可能ビニル単量体0～50重量部、架橋性単量体0～3重量部および連鎖移動剤0～3重量部を加えて共重合させたものが好ましい。共役ジエン系単量体の代表的なものはブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の各種ブタジエン置換体がある。又、炭素数が1～12の有機基を有するアクリル酸エステルとは、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル等がある。特に炭素数1～8のものが好ましい。これらは単独または2つ以上組合せて使用することができる。又、共重合可能なビニル単量体としては、芳香環を有するビニル単量体、例えばスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等があり、又、メタクリル酸エステル化合物、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等がある。シアン化ビニルとしては、例えばアクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどが挙げられる。これらは単独または2つ以上組合せて使用することができる。次に、この様なゴム成分の調製に使用可能な架橋性単量体としては分子中に2つ以上の重合性官能基を有する化合物、例えばメタクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、フタル酸ジアリル、エチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。また使用可能な連鎖移動剤としてはn-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等が挙げられる。これらは必要に応じて使用されるが、いずれもゴム成分の合計量に対して0～3重量%で使用されることが望ましく、3重量%を超えると最終生成物の耐衝撃性が低下するために好ましくない。

#### 【0007】

これらを使用して調製されるラテックス状ゴム成分に対して、不飽和カルボン酸及びこれと共重合可能な単量体からなる単量体を共重合させてなる酸基含有共重合体、好ましくはラテックス状の酸基含有共重合体を加えて凝集肥大することにより、ラテックス状肥大ゴム粒子を得る。このラテックス状肥大ゴム粒子の平均粒子径は3000～20000Åであり、好ましくは3200～18000Å、更に好ましくは3500～15000Åである。平均粒径が3000Å未満で



はシンジオタクチック芳香族ビニル系重合体の耐衝撃性を改善する効果が不十分であり、また、低速変形時においても伸びが不十分となり、降伏点を示さなくなる等の潜在的な強度不足の原因となる。また、平均粒径が20000Åを越えると、ラテックスの安定性が低下するために、製造中にラテックスの崩壊を来し、工業生産に適さない。

【0008】

本発明のゴム粒子の平均粒径肥大に用いる酸基含有共重合体ラテックスについて、酸基含有共重合体としては不飽和カルボン酸5～25重量%と該不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体95～75重量%を共重合して得られる共重合体であり、そのラテックス状のものが好ましく用いられる。酸基含有共重合体はアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸から選ばれる少なくとも1種の不飽和カルボン酸5～25重量%、アルキル基の炭素数が1～12の少なくとも1種のアクリル酸アルキル5～30重量%、アルキル基の炭素数が1～12の少なくとも1種のアクリルメタクリレート20～80重量%、およびこれらと共重合可能なビニル系不飽和結合を有する単量体0～40重量%からなる単量体混合物（合わせて100重量%）を重合させてなるものが有利である。更に、使用される不飽和酸としては実用性の点からアクリル酸、メタクリル酸またはそれらの混合物が好ましく、不飽和酸の割合は5～25重量%、より好ましくは10～25重量%である。5重量%未満では肥大能力が乏しく、25重量%以上では凝塊物の生成やラテックスの増粘が起こり、工業的な生産に適さない。また、使用されるアクリル酸アルキルとしてはアルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸エステルがあり、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル等が挙げられる。特にアルキル基の炭素数1～8のものが好ましい。これらは単独または2種以上組み合わせて使用できる。アクリル酸アルキルの割合は5～30重量%、好ましくは10～30重量%である。5%未満では肥大能力が低下し、30重量%以上では酸基含有共重合体ラテックス製造時の凝塊物が多くなる。又、使用されるアルキルメタクリレートとしては、メタクリル酸と炭素数1～12の直鎖あるいは側鎖を有するアルコールのエステルが使用され、それらに、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メ

タクリル酸ブチル等がある。特にアルキル基の炭素数1～8のものが好ましい。これらは単独または2種以上組み合わせて使用できる。アルキルメタクリレートは割合は20～80重量%、好ましくは25～75重量%であり、この範囲外では肥大能力が低下する傾向がある。

#### 【0009】

これらと共重合可能なビニル単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、メタクリル酸アリル、ポリエチレングリコールジメタクリレート等の分子内に2つ以上の重合性官能基を有するような単量体があげられる。これらは1種または2種以上組み合わせて使用される。これら共重合可能なビニル単量体の割合は0～40重量%、好ましくは0～35重量%である。40重量%以上では肥大能力が低下する。また、必要に応じてn-ドデシルメルカプタンやt-ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤0～3重量%を使用することができる。上記単量体混合物（合わせて100重量%）により酸基含有共重合体ラテックスを重合させて得るに際し、上記単量体混合物全量の内、先ず、5～90重量%、好ましくは10～70重量%でかつ不飽和酸低含量の単量体混合物を重合させたのち、単量体混合物の残部95～10重量%、好ましくは90～30%で、かつ不飽和酸高含量の単量体混合物を重合させるのが好ましいが、前半部の重合体中の不飽和酸の百分率aと後半部の不飽和酸の百分率bとの比率 $a/b$ は5～95%の範囲となるように重合させる方法が肥大能力の点から好ましい。特に好ましくは $a/b$ は15～85である。さらに不飽和酸高含量の部分を重合させる場合、肥大能力の点から不飽和酸高含量層中の不飽和酸量が10重量%以上が好ましく、特に15重量%以上が好ましい。該比率が上記範囲外では、酸基含有ラテックス製造時の凝塊物が著しく多くなり、その上、最終生成物の耐衝撃強度が十分に発現されない。尚、酸基含有共重合体ラテックスの粒子径は500～3000Åのものが好ましく、より好ましくは700～2000Åである。500Å以下では肥大能力が弱く、3000Å以上では肥大後のゴムの粒子径分布に未肥大のものが多くなり品質低下をきたす。

#### 【0010】

ラテックス状ゴム成分を上記の酸基含有共重合体ラテックスにより平均粒径3000～20000Åに肥大させる場合、酸基含有共重合体ラテックスは固形分量で0.1～15重量部使用される事が好ましい。0.1重量部以下では未肥大のゴム粒子の量が多くなり、目的とする平均粒径に肥大させることが出来ないのが好ましくない。又、15重量部を越えると平均粒径のコントロールが困難であり、また、最終生成物の物性を低下させるため好ましくない。さらに未肥大のジエン系ゴムの量が少なく、かつ肥大粒子の平均粒径が比較的均一で安定的に得られるという点から0.5～5重量部の使用が実用的である。

#### 【0011】

次に、重合、あるいは重合後肥大により得られたラテックス状肥大ゴムを用いて目的とするグラフト重合体を調製するには、該肥大ゴム成分40～85重量部の存在下に芳香族ビニル単量体20～100重量%、その他のビニル性単量体80～0重量%からなる単量体60～15重量部（粒径肥大ゴム成分と合せて100重量部）を重合させて得られる。芳香族ビニル単量体としては、例えばスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等があげられる。これらは単独或いは2種以上を組み合わせる事が可能である。これらの芳香族ビニル単量体は、ゴム成分の存在下重合する単量体全体の20～100重量%、好ましくは30～100%、より好ましくは40～100%の割合で使用する。芳香族ビニル単量体の比率が20%未満の場合、グラフト重合体とシンジオタクチック芳香族ビニル重合体との親和性が不足するため、溶融加工の際にグラフト重合体の分散不良等を来し、耐衝撃性の付与が充分に行われない。また、低速変形時においても伸びが不十分となり、降伏点を示さなくなる等の潜在的な強度不足の原因となる。又、その他のビニル性単量体としては、例えば、メタクリル酸エステル類として例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル等、又、アクリル酸エステル類として例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等、又、シアン化ビニル類として例えばアクリロニトリル、メタアクリロニトリル等が

挙げられるが、これらに限定される物ではない。尚、これらは単独または2つ以上組合せて使用することができる。

#### 【0012】

本発明で使用するシンジオタクチック構造を有する芳香族ビニル系重合体を主成分とする熱可塑性樹脂とは、芳香族ビニル系重合体の芳香族性基側鎖について主にシンジオタクチック構造を有しており、それに由来する結晶性を有する芳香族ビニル系重合体を50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90%~100重量%含有する熱可塑性樹脂である。この芳香族ビニル系重合体において、芳香族性基側鎖における立体構造は、シンジオタクチック比率がダイアッドで90%以上であることが好ましい。

#### 【0013】

本発明で使用する熱可塑性樹脂を構成するシンジオタクチック芳香族ビニル重合体の主成分として使用される芳香環を有するビニル系単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ブロモスチレン等の各種芳香核置換スチレン類、 $\alpha$ メチルスチレン等のビニル基置換スチレンがあげられる。これらの中ではスチレンが特に好ましい。これらはシンジオタクチック芳香族ビニル重合体中において80%以上、好ましくは90~100%の比率で使用される。

#### 【0014】

また、このようなシンジオタクチック芳香族ビニル重合体に対して、その物性を損なわない範囲において、種々の特性を付与する目的で各種の熱可塑性重合体を併用することが可能である。このような重合体としては、例えばポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類、ビスフェノールAポリカーボネート等のポリカーボネート類、ポリ2,6-ジメチルフェニレンオキシドに代表されるポリフェニレンエーテル類、エポキシ基、カルボキシル基等で変性したオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂等の変性樹脂、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂、スチレン-オレフィン共重合体、スチレン-ジエン共重合体、スチレン-オレフィン-ジエン共重合体等のスチレン系重合体或いはそのエポキシ基またはカルボキシル基変性体、などが挙げられる。これらは、シンジオタクチック芳香族ビニル樹脂の持つ結晶性、更にこれに基づく耐熱性、剛性等の特性を損な

わない範囲で使用するべきである。通常は熱可塑性樹脂の全体量に対して50重量%未満、好ましくは30重量%未満の範囲にて使用される事が望ましい。

#### 【0015】

次に、本発明の耐衝撃性芳香族系樹脂組成物を製造するためには、前述の大粒子径ゴムにビニル単量体を乳化重合させて得られるグラフト共重合体5～50重量%と、シンジオタクチック芳香族系樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂95～50重量%とを熔融混練して混合物を得る。その際、無機充填剤、結晶核剤、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、滑剤、顔料等の添加物を、シンジオタクチック芳香族ビニル系樹脂の長所を補強するか、あるいは損なわない程度に使用することができる。通常使用される量は添加物の種類に応じて異なるが、0.01～100重量部、より好ましくは0～60重量部の範囲で使用される。この様にして得た熔融混練物を用いて押出成形や射出成形等により成形品を製造できる。以下に本発明の組成物を実施例をあげて説明するが本発明はこれらに限定されない。

#### 【0016】

##### 【実施例】

##### 実施例1

##### (1) ブタジエンスチレンゴムの重合

100リットル耐圧重合機中に、水200重量部、過硫酸カリウム0.2重量部を入れ、攪拌し十分に窒素置換を行なって酸素を除いた後、オレイン酸ナトリウム1重量部、ロジン酸ナトリウム2重量部およびブタジエン75重量部、スチレン25重量部を系中に投入し、60℃に昇温し重合を開始した。重合は12時間で終了した。重合転化率は96%、ゴムラテックスの平均粒径は860Åであった。尚、平均粒子径の測定は以下の測定も含めて日機装製マイクロトラック粒度分析計モデル9230UPAを用いて行った。

#### 【0017】

##### (2) 酸基含有共重合体ラテックスの重合

8リットル重合機に、水200重量部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.5重量部を入れ、攪拌し窒素を流しながら、70℃に昇温した。ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.3重量部、硫酸第一鉄0.0025重量部

、エチレンジアミン四酢酸0.01重量部を添加し、数分後にメタクリル酸ブチル2重量部、アクリル酸ブチル2.3重量部、メタクリル酸2部、t-ブチルメルカプタン0.125重量部、クメンハイドロパーオキシド0.025重量部の混合物を定量ポンプを用い、20重量部／時の速度で連続的に滴下した。上記混合物追加後、さらにメタクリル酸ブチル5.8重量部、アクリル酸ブチル2重量部、メタクリル酸1.3重量部、t-ブチルメルカプタン0.3重量部、クメンハイドロパーオキシド0.08重量部の混合物を同様に20重量部／時で滴下し、滴下終了後1.5時間目に重合を終了した。転化率は99.7%、平均粒径は1050 Å、固形分濃度は33%、pHは2.8であった。

## 【0018】

## (3) 肥大ゴムの調製

8リットル重合機中に、(1)で製造したブタジエンスチレンゴム100重量部（固形分）、水20重量部を入れ、攪拌下で窒素を流しながら60℃まで昇温した。水酸化ナトリウム0.1重量部、(2)において重合した酸基含有共重合体のラテックス3重量部（固形分）を添加し、1時間攪拌を続け、ブタジエンスチレンゴムを肥大させた。水200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4重量部を入れ、さらに30分間攪拌し肥大を終了させた。平均粒径6600 Åのブタジエン系肥大ゴムが得られた。

## 【0019】

## (4) 肥大ゴムのグラフト共重合

8リットル重合機中に(3)で得られたブタジエンスチレン肥大ゴム70重量部（固形分）を仕込み窒素流入、攪拌下で60℃まで昇温する。ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.18重量部、硫酸第一鉄0.001重量部、エチレンジアミン四酢酸0.004重量部を添加し、メタクリル酸メチル1.2重量部、スチレン1.8重量部よりなる単量体の混合物30重量部にt-ブチルハイドロパーオキシド0.2重量部を添加し、定量ポンプを用い、10重量部／時の速度で連続的に重合機中に滴下した。単量体混合物追加中にラテックスの安定性を保つ目的でジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.2重量部を1時間おきに4回重合機中に加えた。単量体混合物追加終了後さらに1時間攪拌し、重合を完了

させた。重合転化率は96%、ラテックスの平均粒径は7600Åであった。ラテックスにジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート(DLTP)、及び2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)を各0.5重量部を添加後、塩化カルシウム5重量部を添加して塩析させ、90℃に加熱処理後、脱水乾燥し、乾燥パウダーを得た。

#### 【0020】

##### (5) 耐衝撃性芳香族ビニル系共重合体樹脂組成物の製造

(4)で製造したグラフト共重合体20重量%と、シンジオタクチックポリスチレン樹脂(ダウケミカル社製QUESTRA QA102)70重量%およびヒンダードフェノール系安定剤(チバスペシャルティケミカル社製Irganox 1010)0.3重量%を混合し、日本製鋼所製同方向2軸押出機TEX44SSを用いて、シンジオタクチックポリスチレン系樹脂組成物のペレットを作成した。さらに本ペレットをファナック社製100B型射出成形機を用いて、アイゾット衝撃試験、耐熱変形温度試験、及び引張試験用試験片を成形した。

##### (6) 耐衝撃性芳香族ビニル系共重合体樹脂組成物の物性評価

(5)で製造した耐衝撃芳香族系樹脂組成物の成形品を、耐衝撃性はASTM D-256に従いアイゾット衝撃強度を、耐熱変形温度(HDT)についてはJISK-7207Aの18.6kg荷重に準じ、引張降伏点強度についてはJISK-7113に従って測定した。これら結果は表1に示す。

#### 【0021】

##### 実施例2

実施例1の(1)においてスチレンを使用せず、ブタジエン100重量部を使用した以外は実施例1と同様にして実施した。得られたブタジエンゴムの粒子径は780Å、得られた肥大ゴムの粒子径は6900Åであった。実施例1と同様に物性評価した結果を実施例2として表1に示す。

#### 【0022】

##### 実施例3

実施例1の(3)において、酸基含有共重合体ラテックスを1.8重量部(固形分)を使用すること以外は実施例1と同様にして実施した。得られた肥大ゴムの

粒子径は9700Åであった。実施例1と同様に物性評価した結果を実施例3として表1に示す。

## 【0023】

## 実施例4

8リットル重合機に、水200重量部、*n*-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム0.3重量部を入れ、攪拌し窒素を流しながら、60℃に昇温した。ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.18重量部、硫酸第一鉄0.001重量部、エチレンジアミン四酢酸0.004重量部を添加し、アクリル酸ブチル5重量部、メタクリル酸アリル0.05重量部を添加し、数分後にクメンハイドロパーオキサイト0.03重量部を添加した。30分後に炭酸ナトリウム0.5重量部を添加後、アクリル酸ブチル65部、メタクリル酸アリル0.65重量部、オレイン酸0.6重量部、クメンハイドロパーオキサイト0.15重量部の混合物を定量ポンプを用い、20重量部/時の速度で連続的に滴下した。上記混合物追加終了の20分後、クメンハイドロパーオキサイト0.05重量部を添加して1時間攪拌し、重合を完結させた。得られたアクリルゴム粒子の粒子径は900Åであった。得られたゴム粒子を用い、実施例1と同様にして酸基含有共重合体ラテックスによる肥大を行った。得られた肥大ゴムラテックスの粒子径は4200Åであった。更に実施例1と同様にグラフト重合を行いグラフト共重合体を得た。得られた共重合体ラテックスに塩化カルシウム5重量部を添加して塩析させ、90℃に加熱処理後、脱水乾燥し、乾燥パウダーを得た。実施例1と同様に物性評価した結果を実施例4として表1に示す。

## 【0024】

## 比較例1

実施例1の(1)で得られたブタジエーン-スチレンゴム(酸基含有共重合体ラテックスを用いて凝集肥大せず)70重量部の存在下に硫酸ナトリウム2.5重量部を添加し、メタクリル酸メチル12重量部、スチレン18重量部を重合して平均粒子径1900Åのグラフト共重合体を得た。実施例1と同様に物性評価した結果を比較例1として表1に示す。

## 【0025】



## 比較例 2

実施例 1 の (1) で得られたブタジエンスチレンゴム 70 重量部の存在下に、  
酸基含有共重合体ラテックスによる肥大なしにメタクリル酸メチル 12 重量部、  
スチレン 18 重量部を重合し、粒子径が 1050 Å のグラフト体を得た。その後  
は実施例 1 と同様に実施して比較例 2 とした。

【0026】

## 比較例 3

実施例 1 の (4) のグラフト共重合において、メタクリル酸メチル 27 重量部  
、スチレン 3 重量部を重合した事以外は実施例 1 と同様に実施して比較例 3 とし  
た。

【0027】

## 比較例 4

(1) アクリル酸エステルゴム及びそのグラフト共重合体の調製

8 リットル重合機に、水 200 重量部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム  
0.03 重量部を入れ、攪拌し窒素を流しながら、75℃に昇温した。アクリル  
酸ブチル 5 重量部、メタクリル酸アリル 0.04 重量部を添加し、数分後に過硫  
酸カリウム 0.1 重量部を添加した。30 分後にアクリル酸ブチル 65 部、メタ  
クリル酸アリル 0.65 重量部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 0.4 重  
量部の混合物を定量ポンプを用い、20 重量部/時の速度で連続的に滴下した。  
上記混合物追加終了後、過硫酸カリウム 0.05 重量部を添加した。1 時間後さ  
らにスチレン 10 重量部、メタクリル酸メチル 20 重量部、ジオクチルスルホコ  
ハク酸ナトリウム 0.3 重量部の混合物を同様に 20 重量部/時で滴下し、滴下  
終了後 1.5 時間目に重合を終了した。転化率は 99.7%、平均粒径は 4300  
Å、固形分濃度は 32% であった。ラテックスに塩化カルシウム 5 重量部を添加  
して塩析させ、90℃に加熱処理後、脱水乾燥し、乾燥パウダーを得た。

(2) 耐衝撃性芳香族ビニル系共重合体樹脂組成物の製造

実施例 1 の (5) と同様に実施してアイゾット衝撃強度、耐熱変形温度、引張  
降伏点強度測定用ピースを成形した。

【0028】

## (3) 耐衝撃性芳香族ビニル系共重合体樹脂組成物の物性評価

実施例 1 の (6) と同様にして物性評価した結果を比較例 4 として表 1 に示す。

## 【0029】

## 比較例 5

市販のブチルアクリレートゴム・メチルメタクリレートグラフト構造を有するコアシェル型耐衝撃性改質剤（ローム・アンド・ハース社製 EXL2330、成形体より切出した超薄切片の酸化オスミウム染色後の透過型電子顕微鏡観察による粒子径 4000 Å、ゴム粒子は酸基含有共重合体ラテックスを用いて粒径肥大していない）を使用し、実施例 1 と同様に物性評価した。比較例 5 として表 1 に示す。

## 【0030】

## 比較例 6

芳香族ビニル系共重合体樹脂にグラフト共重合体を添加せずにそのまま使用して実施例 1 と同様に測定した。

## 【0031】

【表 1】

	ゴム 組成	ゴム 粒径 A	肥大 粒径 A	グラフト 組成*	I z o d KJ/m <sup>2</sup>	HDT ℃	降伏点 強度 Mpa
実施例 1	Bd75 St25	860	6600	MMA12 St18	6.0	90.3	51
実施例 2	Bd100	780	6900	MMA12 St18	6.5	90.0	50
実施例 3	Bd75 St25	860	9700	MMA12 St18	7.0	90.0	49
実施例 4	BA100 AMA1	900	4200	MMA12 St18	5.0	90.7	52
比較例 1	Bd75 St25	860	1900	MMA12 St18	1.3	91.0	**
比較例 2	Bd75 St25	860	—	MMA12 St18	1.0	91.2	**
比較例 3	Bd75 St25	860	6600	MMA27 St3	2.1	90.1	**
比較例 4	BA100 AMA1	4300	—	MMA24 St6	1.9	89.6	**
比較例 5	BA***	4000	—	MMA ***	1.8	90.0	**
比較例 6	—	—	—	—	0.9	98.0	**

Bd: ブタジエン St: スチレン BA: アクリル酸ブチル

AMA: メタクリル酸アリル MMA: メタクリル酸メチル

\* ゴム成分と合わせて合計100重量部 \*\* 降伏点を示さず破断した

【0032】

【発明の効果】

本発明の酸基含有共重合体ラテックスによる肥大ゴムのグラフト共重合体を用いた耐衝撃性シンジオタクチック芳香族ビニル系樹脂はシンジオタクチック芳香族ビニル系樹脂の耐熱性を保持しながら、従来よりすぐれた耐衝撃強度を有する成

形品を与える。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明、耐衝撃性を有する芳香族ビニル系樹脂組成物を得る。

【解決手段】

平均粒子径3000Å以下のラテックス状ゴム粒子100に対して、不飽和カルボン酸5～25重量%、及び、該不飽和酸と共重合可能な単量体95～75重量%からなる単量体混合物を重合させてなる酸基含有共重合体ラテックス0.1～15重量部を加えて凝集肥大させて得られる平均粒径3000～20000Åのラテックス状ゴム粒子40～85重量部の存在下に芳香族ビニル単量体20～100重量%及びその他のビニル性単量体80～0重量%からなる単量体60～15重量部を重合させて得られるグラフト共重合体5～50重量%と、シンジオタクチック構造を有する芳香族ビニル系重合体を主成分とする熱可塑性樹脂95～50重量%からなる樹脂組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名 鐘淵化学工業株式会社